

О ПЕРЕХОДНОМ СОСТОЯНИИ ПРОЦЕССА РАСЩЕПЛЕНИЯ ДИАЛКОКСИАЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

А. И. НАЙМУШИН, В. Л. ЛЕБЕДЕВ, У. Б. ИМАШЕВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ,
Д. Л. РАХМАНКУЛОВ, Р. А. КАРАХАНОВ

Уфимский нефтяной институт, г. Уфа, СССР

(Поступило в редакцию 21. апреля 1981 г.)

Квантово-химическими расчетами показано, что при расщеплении диалкоксиалкильного радикала на молекулу сложного эфира и алкильный радикал переходное состояние достигается при растяжении разрываемой связи С—О до расстояния 1,95—2,05 Å. Расщепление является экзотермическим процессом. Показано, что в качестве индекса реакционной способности диалкоксиалкильного радикала могут использоваться как разность величин сродства к электрону и потенциала ионизации, так и разность полных энергий конечного и начального состояний.

Известно, что циклические ацетали претерпевают изомеризацию в сложные эфиры на платиновом катализаторе в паровой фазе в присутствии водорода [1—3]. При изучении механизма этой реакции показано, что происходит гидроизомеризация с участием адсорбированного водорода на катализаторе [4—6]. Однако формально процесс можно отнести к 1,3-перегруппировке [7]. В результате дальнейших исследований ацеталей — циклических с различной величиной цикла [8] и не циклических [9] — в жидкой фазе под действием доноров свободных радикалов определено, что общим для ацеталей также является образование сложных эфиров. Ключевой стадией процесса является расщепление диалкоксиалкильных радикалов. Настоящее исследование посвящено

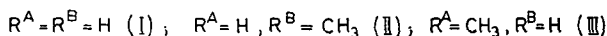
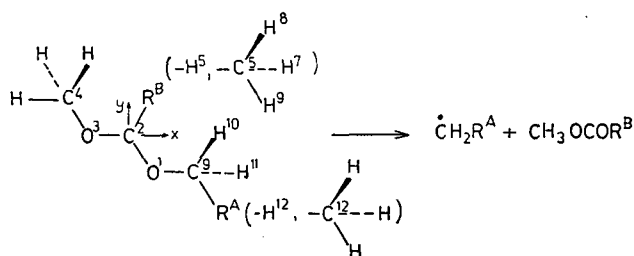


Рис. 1.

изучению упомянутому расщеплению радикалов I—III (рис. 1) в рамках полупериодических методов квантовой химии МО ЛКАО ССП в приближении ЧПДП [10] и расширенного метода Хюккеля [11].

Геометрические параметры радикалов взяты аналогичными соответствующим молекулам [12], радикальный центр полагался плоским, за координату реакции принято расстояние r_{C-O} между атомами кислорода O^1 и углерода C^9 элиминируемой CH_2R^A -группы. Расчитанные РМХ энергии и строение высшей занятой молекулярной орбитали ВЗМО для радикалов I, II как функции расстояния r_{C-O} приведены в таблице I.

Таблица I
Зависимость энергии и строения ВЗМО от расстояния r_{C-O} в радикалах
 $HC(OCH_3)_2$ (I) и $CH_3\dot{C}(OCH_3)_2$ (II)

$r_{C-O}(\text{Å})$	$E_{ВЗМО}(\text{эв})$		Строение ВЗМО	
	I	II	I	II
1,43	-10,27	-9,55	$-.27p_z^1 + .99p_z^2 - .27p_z^3$	$.27p_z^1 - .99p_z^2 + .27p_z^3 + .19p_z^5 + .21s^6 - .10(s^7 + s^8)$
1,83	-10,25	-9,55	$-.28p_z^1 + .99p_z^2 - .27p_z^3$	$.26p_z^1 - .99p_z^2 + .27p_z^3 + .19p_z^5 + .21s^6 - .10(s^7 + s^8)$
2,03	-10,25	-10,15	$-.28p_z^1 + .99p_z^2 - .27p_z^3$	$-.13s^1 - .35p_z^1 + .22s^9 - .97p_z^9$
2,13	-10,65	-10,63	$-.11s^1 + .30p_z^1 - .21s^9 + .97p_z^9$	$-.11s^1 - .30p_z^1 + .21s^9 - .97p_z^9$

Из данных табл. I следует, что в области расстояния r_{C-O} от 2,03 до 2,13 Å происходит перестройка ВЗМО, которая из МО пи-типа, локализованной в основном на атоме C^2 , переформируется в МО сигма-типа, локализованную в основном на $2p_x$ —АО атома углерода уходящей группы. Из зависимости энергии упомянутых пи- и сигма-МО от расстояния r_{C-O} (рис. 2) видно, что переходное состояние (ПС) элиминирования метильного радикала от системы I лежит в области расстояния $r_{C-O} \sim 2,05 \text{ Å}$, при этом энергии сигма и пи-орбиталей равны, что и являлось критерием локализации ПС.

Аналогично, в случае расщепления радикала II, ПС лежит в области расстояний r_{C-O} около 1,95 Å. Эти результаты говорят о том, что замещение атома водорода H^6 в I группой CH_3 практически не влияет на величины энергий НСМО, но несколько увеличивает энергию ВЗМО, так что ПС реакции достигается несколько раньше, что означает меньшую энергию активации, т. е. большую скорость процесса.

Полученные результаты связывающие реакционную способность частиц с одной из характеристик изолированного состояния, (приближение изолированной молекулы) имеют под собой основание в случае, если ПС реакции, согласно постулату Хэммонда [13] ближе по своей электронной структуре к исходным реагентам, чем к продуктам реакции, что характерно для экзотермических процессов. Тепловой эффект (ΔH_p^{298}) процесса образования сложного эфира при нормальных условиях определен нами с помощью термодинамических

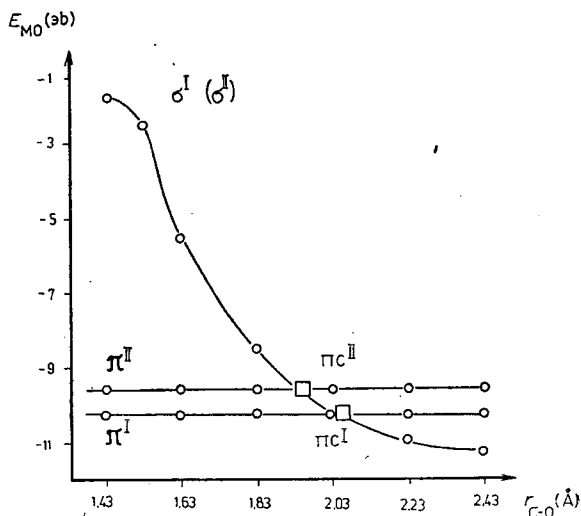


Рис. 2. Зависимость энергий граничных орбиталей от расстояния r_{C-O} для I и II (PMX)

Таблица II

Термодинамические параметры жидкофазного превращения диалкоксиалканов в сложные эфиры и алканы

1,1-диалкоксиалкан	ΔH^* ккал/моль	Сложные эфиры	ΔH ккал/моль	алкан	ΔH ккал/моль	ΔH реакции ккал/моль
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	-92,3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HCOCH}_3 \end{array}$	-90,4	CH_4	-17,8	-15,9
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{и}-\text{C}_4\text{H}_9^* \\ \text{O}-\text{и}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	-133,2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HCO}-\text{и}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	-124,0	C_4H_{10}	-32,1	-22,9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	-97,4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	-105,5	CH_4	-17,8	-25,9

* Приведены данные для диизобутоксиметана, моделирующего электронную конфигурацию исследуемого метокси-пропоксиметана из которого генерируется III.

расчетов. Величины ΔH_p рассчитывались из энтальпий образования исходных и конечных веществ, приведенных в работе [14]. Полученные результаты приведены в табл. II.

Из этих данных следует, что реакция экзотермична. Поскольку известно, что РМХ часто некорректно передает межатомные расстояния, результаты для перегруппировки I воспроизведены в рамках ЧПДП.

Полученная ЧПДП зависимость изменения спиновой плотности на атомах от расстояния r_{C-O} приведена на рис. 3. И здесь ПС лежит в области расстояний r_{C-O} около 1,9 Å, т. е. на довольно ранней стадии реакции (связь удлинилась

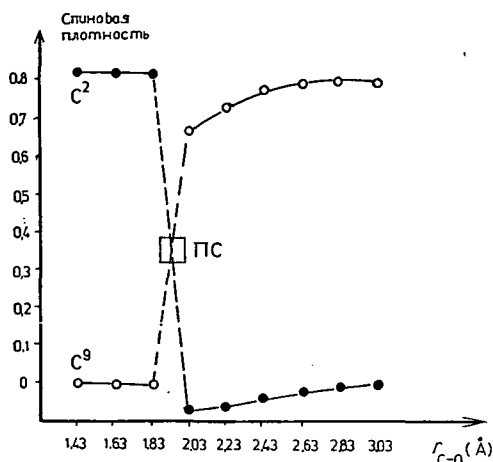


Рис. 3. Зависимость спиновой плотности на атоме C^2 (●) и C^9 (○) от расстояния r_{C-O} (ЧПДП)

на 30%), т. е. ПС находится «ближе» к реагентам, чем к продуктам.

Согласованность результатов по РМХ и ЧПДП делает достаточно обоснованным вывод о возможности использования в качестве индекса реакционной способности (ИРС) диалкоксиалкильных радикалов рассчитываемых величин энергий ВЗМО или экспериментальных значений потенциалов ионизации.

Эти выводы подтверждаются результатами, полученными для III, где энергии ВЗМО и НСМО составляют $-10,31$ и $-7,73$ эв соответственно. Поскольку меняются оба значения, то в качестве ИРС следует использовать разность энергий НСМО и ВЗМО, которая для III существенно меньше, чем для I и II ($2,58$ по сравнению с $8,51$ и $7,67$), что

полностью согласуется с экспериментальными данными [15] о большей скорости перегруппировки III по сравнению с I и II.

Поскольку универсальные критерии для определения близости ПС к исходными или конечным состояниям отсутствуют, т. е. нет «правил отнесения» согласно которым 30%-ное удлинение следует считать малым, нами эти же процессы изучены с точки зрения подхода активированного комплекса, где в качестве ИРС используются характеристики продуктов реакции. Очевидно, что таким ИРС является разность полных энергий начального и конечного состояний систем ΔE . Вычисленные РМХ эти величины составляют $2,97$, $4,36$ и $4,45$ эв для I—III соответственно, что согласуется с результатами использованного выше подхода.

Полученные результаты могут быть интерпретированы как свидетельствующие о выполнении в случае исследуемых расщеплений диалкоксиалкильных радикалов «правила непересечения», т. е. о симбатном характере изменения энергии вдоль координаты реакции как в области реагенты-ПС, так и в области ПС-продукты, так что в качестве ИРС могут использоваться как расности энергии сродства к электрону и потенциалов ионизации (т. е. $E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$), так и расности полных энергий конечного и начального состояний ΔE . Работоспособность последнего ИРС показана в [16, 17].

Литература

- [1] Аньо, Й., М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, Сер. хим. 1968, 2357.
- [2] Apjok, J., M. Bartók, K. Kovács: Acta Chim. (Budapest) 69, 445 (1971).
- [3] Apjok, J., M. Bartók: Acta Chim. (Budapest) 72, 281 (1972).
- [4] Bartók, M., J. Apjok: Acta Phys. et Chem. Szeged 21, 49 (1975).
- [5] Bartók, M., J. Apjok: Acta Phys. et Chem. Szeged 21, 69 (1975).
- [6] Барток, М., И. Аньо, А. Молнар, А. И. Грень: Вопросы стереохимии. 6, 31 (1977).
- [7] Bartók, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 9, 131 (1963).
- [8] Рахманкулов, Д. Л., С. С. Злотский, В. С. Мартемьянов, Р. А. Караханов, М. Барток: Acta Chim. (Budapest) 95, 267 (1977).
- [9] Рахманкулов, Д. Л., С. С. Злотский: Хим. гетероцикл. соед. 1977, 1011.
- [10] Pople, J. A., D. L. Beveridge, P. A. Dobosh: J. Amer. Chem. Soc. 90, 4201 (1968).
- [11] Hoffmann, R.: J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963).
- [12] Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Chem. Soc. Spec. Publ. Vol. 11, 1958; 18, 1965.
- [13] Hammond, G. S.: J. Amer. Chem. Soc. 77, 334 (1955).
- [14] Сталл, Д.: Химическая термодинамика органических соединений, Москва, 1971, с. 807.
- [15] Roberts, B. P.: J. C. S., Perkin II 1975, 77.
- [16] Рахманкулов, Д. Л., С. С. Злотский, А. И. Наймушин, Э. Х. Кравец, Р. А. Караханов, Я. М. Паушкин: Докл. АН СССР 225, 381 (1975).
- [17] Наймушин, А. И., А. А. Лапшова, В. В. Зорин, С. С. Злотский, У. Б. Имашев, Д. Л. Рахманкулов, Р. А. Караханов: Сообщения АН Грузинской ССР 94, 621 (1979).

TRANSITION STATE OF DECOMPOSITION OF DIALKOXYALKYL RADICALS

A. I. Naimushin, V. L. Lebedev, U. B. Imashev, S. S. Zlotskii, D. L. Rakhmankulov, R. A. Karakhanov

It is proved by quantum-chemical calculations that during the decomposition of dialkoxyalkyl radicals to ester and alkyl radical the transition state is reached when the breaking bond is lengthened to 1.95-2.05 Å. The decomposition is an exothermic process. Either the difference of the electron affinity and ionization potential or that of the total energies of the initial and end-states can be used as the reactivity index of a dialkoxyalkyl radical.